

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-276591

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/34		7421-4F		
B 2 9 C 55/12		7639-4F		
B 6 5 D 1/09				
// B 2 9 K 77:00				

B 6 5 D 1/ 00

A

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-68613

(22)出願日 平成6年(1994)4月6日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 武田 邦夫

茨城県牛久市東猫穴町1000番地 三菱化成  
株式会社筑波工場内

(72)発明者 宮下 和久

茨城県牛久市東猫穴町1000番地 三菱化成  
株式会社筑波工場内

(72)発明者 長谷川 雅士

茨城県牛久市東猫穴町1000番地 三菱化成  
株式会社筑波工場内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド系積層二軸延伸フィルム

(57)【要約】

【目的】 酸素ガスバリア性、耐屈曲性、透明性、および強靱性等に優れた食品、医療品、および薬品等の軟包装用に適したフィルムを提供することと、原料樹脂を有効に活用する方法を提供する。

【構成】 芳香族ポリアミドとアイオノマー樹脂混合物との混合物、脂肪族ポリアミド、および上記2種類のポリアミドとアイオノマー樹脂混合物との混合物からなり、うち少なくとも2種類の層を含む構造よりなるポリアミド系積層二軸延伸フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記のポリアミド(A)よりなる(a)層、下記のポリアミド(B)よりなる(b)層、およびポリアミド(A)とポリアミド(B)との混合組成物(C)よりなる(c)層の少なくとも2層から構成される積層フィルムであり、(a)層を構成するポリアミド(A)は下記のアイオノマー樹脂混合物を0.3~10重量%、(c)層を構成する混合組成物(C)はアイオノマー樹脂混合物を10重量%以下、各々含有するものであることを特徴とするポリアミド系積層二軸延伸フィルム。

ポリアミド(A): m-および/またはp-キシリレンジアミンと炭素数6~12の $\alpha$ 、 $\omega$ 脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を分子鎖中に70モル%以上含有する芳香族ポリアミド

ポリアミド(B): 脂肪族ポリアミド

アイオノマー樹脂混合物: アクリル酸および/またはメタアクリル酸含有量が2~10重量%のエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタアクリル酸共重合体、またはエチレン・アクリル酸・メタアクリル酸共重合体のカルボキシル基の0.5~10%未満が金属イオンで中和されており、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.5~10g/10分以下であるエチレン系共重合体(アイオノマー樹脂)70重量%以上とポリオレフィン類30重量%以下とを混合したもの

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸素ガスバリア性、耐屈曲性、透明性および強靱性等に優れ、酸素による内容物の変質を嫌う食品、医療品、および薬品等の包装用フィルムに適するポリアミド系積層二軸延伸フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、ポリアミド系の未延伸フィルムまたは延伸フィルムは、単独で、または、他のフィルムとの積層体として、種々の一般的な包装用途に使用されてきた。しかしながら、脂肪族ポリアミドよりなるフィルムは、引っ張り強度、耐屈曲性等の機械的性質においては優れているが、酸素ガスバリア性においては充分なものとは云えない。

【0003】そこで、この脂肪族ポリアミドフィルムの表面に塩化ビニリデン系重合体ラテックスをコートして、酸素ガスバリア性を付与した塩化ビニリデン系樹脂コートフィルムが提案され、実用化されている。ところが、上記の塩化ビニリデン系重合体樹脂コートフィルムは、熱水処理を受けると白濁してしまうため用途が極端に制限されるという欠点を有するうえ、さらに焼却処分時に、塩素を含んだ化合物が発生するため、環境汚染等の原因にもなっていた。

【0004】他方、酸素ガスバリア性が良好なフィルム

として、キシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を主成分とする芳香族ポリアミド重合体を原料としたものが提案されている。このフィルムは、透明性、耐油性においては優れているが、耐屈曲性に劣っているために、その用途には制限があった。

【0005】上記の脂肪族ポリアミドフィルム、芳香族ポリアミドフィルム双方の利点、すなわち引っ張り強度、耐屈曲性、および酸素ガスバリア性に優れているという性質を併せ持つフィルムを得るために、この2種類のポリアミドを溶融共押出して、インフレーション法により積層二軸延伸フィルムを製造する方法(特開昭57-51427号公報参照)や脂肪族ポリアミドを主成分とする層の間に、芳香族ポリアミドを主成分とする層を配置する層構成の積層フィルム(特開昭56-155762号公報参照)も提案されている。

【0006】しかし、上記刊行物に提案されている積層二軸延伸フィルムは、脂肪族ポリアミドよりなる層の寄与により耐屈曲性や強靱性が向上し、また芳香族ポリアミドよりなる層の寄与により酸素ガスバリア性が向上する傾向にはあるものの、耐屈曲性と酸素ガスバリア性との双方同時に満足なレベルを示すものではない。また、種類の異なるポリアミドを原料とする共押出積層フィルムを製造する場合には、異なるポリアミド樹脂の混合物の生成が避けられない。例えば、積層二軸延伸フィルム製造設備の運転を開始してから、規格内の製品が得られる定常状態に達するまでの間に、規格外のフィルムができたり、定常状態に達してからも、耳トリムと称される切断端材ができたりする。これら規格外フィルムや切断端材からは、個別のポリアミドを分別回収することは実質的に不可能なため、ポリアミド樹脂混合物として廃棄処分、もしくはなんらかの用途に再利用することが必要である。この場合、これらの樹脂混合物を廃棄処分すると原料歩留りが低下して経済性を損なう上、廃棄処分自体にもコストがかかるという問題がある。

【0007】かかる観点から、この積層フィルムの製造においては、発生する樹脂混合物の有効利用が強く望まれていた。しかし、上記刊行物にも、これらの規格外フィルムや切断端材等の再利用については、全く着目されていない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実状に鑑みなされたものであり、強靱で、優れた酸素ガスバリア性、優れた耐屈曲性、および透明性とを兼ね備えたポリアミド系積層二軸延伸フィルムを提供するものであり、また、ポリアミド系積層二軸延伸フィルムを製造する際に規格外フィルムや切断端材等として発生する原料ポリアミド混合物を有効に活用して製造できる積層二軸延伸フィルムを提供するものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記のポリアミド(A)よりなる(a)層、下記のポリアミド(B)よりなる(b)層、およびポリアミド(A)とポリアミド(B)との混合組成物(C)よりなる(c)層の少なくとも2層から構成される積層フィルムであり、(a)層を構成するポリアミド(A)は下記のアイオノマー樹脂混合物を0.3~10重量%、(c)層を構成する混合組成物(C)はアイオノマー樹脂混合物を10重量%以下、各々含有することを特徴とする。

ポリアミド(A): m-および/またはp-キシリレンジアミンと炭素数6~12の $\alpha$ 、 $\omega$ 脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を分子鎖中に70モル%以上含有する芳香族ポリアミド

ポリアミド(B): 脂肪族ポリアミド

アイオノマー樹脂混合物: アクリル酸および/またはメタアクリル酸含有量が2~10重量%のエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタアクリル酸共重合体、またはエチレン・アクリル酸・メタアクリル酸共重合体のカルボキシ基の0.5~10%未満が金属イオンで中和されており、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.5~10g/10分以下であるエチレン系共重合体(アイオノマー樹脂)70重量%以上とポリオレフィン類30重量%以下とを混合したもの以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明に係るポリアミド系積層二軸延伸フィルムの主要な原料は、ポリアミド(A)、ポリアミド(B)およびアイオノマー樹脂混合物である。ポリアミド(A)は、m-または/およびp-キシリレンジアミンと炭素数6~12の $\alpha$ 、 $\omega$ 脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を分子鎖中に70モル%以上含有するものでなければならない。ポリアミド(A)として、分子鎖中における上記特定のポリアミド構成単位の割合が70モル%未満のものを使用すると、最終的に得られる積層二軸延伸フィルムに付与しようとした酸素ガスバリア性が目標値(温度25℃、相対湿度65%条件下で15cc/m<sup>2</sup>・24H・atm以下)に達せず、好ましくない。

【0011】ポリアミド(A)の具体例としては、ポリメタキシリレンジアジパミド、ポリメタキシリレンピメラミド、ポリメタキシリレンジアラミド、ポリパラキシリレンジアラミド、ポリパラキシリレンジカナミドのような単独重合体、メタキシリレン/パラキシリレンジアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンピメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンジアラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンセバカミド共重合体のような共重合体が挙げられる。

【0012】このほか、m-または/およびp-キシリレンジアミンと炭素数6~12の $\alpha$ 、 $\omega$ 脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を分子鎖中に70モル%以上含有する限り、この成分と他のポリアミド構成

成分とからなる共重合体であってもよい。上記他のポリアミド構成成分としては、ジアミン類とジカルボン酸類とのナイロン塩および $\epsilon$ -カプロラクタムのようなラクタム類、 $\epsilon$ -アミノカルボン酸のような $\omega$ -アミノカルボン酸類等が挙げられる。ナイロン塩の成分としてのジアミン類の具体例には、ヘキサメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジニビスプロピルアミン、ネオペンチルグリコールビスプロピルアミンのような異節環または異原子含有ジアミン等があり、また、ジカルボン酸類の具体例には、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のような環状脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0013】また、ポリアミド(A)には、本発明の目的および効果に影響を与えない範囲内であれば、これと相溶性のある他の熱可塑性樹脂を20重量%以下の範囲で含有させることができる。他の熱可塑性樹脂の含有率が20重量%を越えたものを使用すると、酸素ガスバリア性が目標値に達せず好ましくない。ポリアミド(A)と相溶性のある他の熱可塑性樹脂としては、上に例示されていないポリアミドやアイオノマー樹脂混合物以外の他の熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0014】前記に定義されるポリアミド(B)は、所謂脂肪族ポリアミドである。その具体例としては、ポリ- $\epsilon$ -カプロラクタム等のラクタム重合体、ポリヘキサメチレンジアジパミド等の脂肪族ジアミン類と脂肪族ジカルボン酸類とからなる脂肪族ポリアミド類、 $\omega$ -アミノカルボン酸類の重合体、および $\epsilon$ -カプロラクタム、またはヘキサメチレンジアジパミド等を主成分とし、これらと共重合可能な化合物2~10モル%とからなる共重合体、等が挙げられる。

【0015】例えば、ポリアミド(B)が $\epsilon$ -カプロラクタムを主成分とする共重合ポリアミドの場合には、脂肪族ジアミン類と脂肪族ジカルボン酸類とのナイロン塩が挙げられ、また、ヘキサメチレンジアジパミドを主成分とする共重合ポリアミドの場合には、共重合可能な化合物としては $\epsilon$ -カプロラクタム等のラクタム類が挙げられる。

【0016】共重合に用いるナイロン塩を構成する脂肪族ジアミン類の具体例としては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸類の具体例としては、アジピン酸、セバシン酸、コルク酸、グルタル酸、アゼライン酸、 $\beta$ -メチルアジピン酸、デカメチレンジカルボン酸、ドデカメチレンジカルボン酸、ピメリン酸等が挙げられる。

【0017】これらのポリアミド(B)の中では、ナイ

ロン-6と称される $\epsilon$ -カプロラクタムの単独重合体、あるいはナイロン-6と称されるポリヘキサメチレンアジパミドが、安価に入手でき、かつ、二軸延伸操作を円滑に遂行し得るので好ましい。前記の混合組成物

(C)は、上記ポリアミド(A)とポリアミド(B)との均質な混合物である。この混合組成物(C)は、原料ポリアミド(A)と原料ポリアミド(B)とを混合したものであってもよいし、また、本発明のポリアミド系積層二軸延伸フィルムを製造する際に規格外フィルムや切断端材(耳トリム)として発生する原料ポリアミド混合物もしくは発生する原料ポリアミド混合物に原料ポリアミドを加えて調整したものであってもよい。その組成(混合割合)には特に制限はないが、ポリアミド(A)とポリアミド(B)とを重量比で7:3~1:9の範囲内で選ぶのが好適である。

【0018】ポリアミド(A)、ポリアミド(B)および混合組成物(C)は、いずれも吸湿性が大きく、吸湿したものを使用すると原料を熱溶融し押出す際に、水蒸気やオリゴマーが発生しフィルム化を阻害するので、事前に乾燥して水分含有率を0.1重量%以下とするのが好ましい。これらの原料ポリアミド、ポリアミド混合組成物には滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、安定剤、染料、顔料、無機質微粒子等の各種添加剤を、フィルムの性質に影響を与えない範囲で、添加することができる。

【0019】本発明におけるアイオノマー樹脂混合物とは、アクリル酸および/またはメタアクリル酸含有量が2~10重量%のエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタアクリル酸共重合体、またはエチレン・メタアクリル酸・アクリル酸共重合体のカルボキシル基の0.5~10%未満が金属イオンで中和されており、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.5~10g/10分であるエチレン系共重合体(アイオノマー樹脂)を少なくとも70重量%以上含むものをいう。

【0020】アイオノマー樹脂のアクリル酸および/またはメタアクリル酸含有量は、2~10重量%であることが必要である。2重量%未満ではアイオノマー樹脂混合物のポリアミド樹脂への分散性が低下し、得られたフィルムがヘイジーとなり好ましくない。一方、10重量%より大きい場合ではアイオノマー樹脂混合物のポリアミド樹脂への分散性が高すぎ、分散したアイオノマー樹脂の粒子径が小さくなり得られたフィルムの耐屈曲性改良効果がかえって減少し、またアイオノマー樹脂のコストも高くなるので好ましくない。上記範囲で特にこの好ましいのは、4~8重量%の範囲である。

【0021】エチレン・メタアクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、またはエチレン・メタアクリル酸・アクリル酸共重合体のカルボキシル基の金属イオンによる中和度は0.5~10%未満である。金属イ

オンによる中和度が0.5%未満ではアイオノマー樹脂混合物のポリアミド樹脂への分散性が低下し、得られたフィルムがヘイジーとなり好ましくない。一方10%以上の場合は、アイオノマー樹脂混合物のポリアミド樹脂への分散性が高すぎ、分散したアイオノマー樹脂混合物の粒子径が小さくなり得られたフィルムの耐屈曲性改良効果がかえって減少し、また、アイオノマー樹脂混合物のコストも高くなるので好ましくない。上記範囲で特に好ましいのは、2~8%の範囲である。

【0022】中和する金属成分としては亜鉛、ナトリウム、リチウム、カリウム、マグネシウム、またはカルシウム等が使用できる。特に亜鉛やナトリウムが好ましい。使用するアイオノマー樹脂混合物のメルトフローレートは190℃、2160g荷重において0.5~10g/10分であることが必要である。メルトフローレートが0.5g/10分未満ではアイオノマー樹脂混合物の溶融時の流動性が低く、得られたフィルムがヘイジーとなり好ましくない。また、メルトフローレートが10g/10分より大きいと、アイオノマー樹脂混合物のポリアミド樹脂への分散が細かくなりすぎ、得られたフィルムの耐屈曲性が低下するので好ましくない。上記範囲で特に好ましいのは、1~8g/10分の範囲である。

【0023】アイオノマー樹脂混合物は上記アイオノマー樹脂そのもの、またはアイオノマー樹脂にポリオレフィン類を30重量%以下混合して使用する。ポリオレフィン類としては、例えば低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、またはこれらの樹脂混合物等が使用できる。ポリオレフィン類のメルトフローレートは混合するアイオノマー樹脂のメルトフローレートに近い方が望ましいが、アイオノマー樹脂混合物のポリアミド樹脂への分散性が変らなければ、これに限定されるものではない。

【0024】アイオノマー樹脂混合物におけるポリオレフィン類の割合が30重量%を越えると、アイオノマー樹脂混合物のポリアミド樹脂への分散性が低下し、得られる積層二軸延伸フィルムがヘイジーとなるので好ましくない。樹脂の混合は、アイオノマー樹脂とポリオレフィン類とを押出機で溶融混練りし、ペレット化して使用するのが望ましいが、アイオノマー樹脂混合物のポリアミド樹脂への分散性が変らなければ、これに限定されるものではない。

【0025】本発明に係るポリアミド系積層二軸延伸フィルムは、上記ポリアミド(A)よりなる(a)層、ポリアミド(B)よりなる(b)層、およびポリアミド(A)とポリアミド(B)との混合組成物(C)よりなる(c)層の少なくとも2層から構成され、かつ、(a)層を構成するポリアミド(A)は前記アイオノマー樹脂混合物を0.3~10重量%、好ましくは0.5

〜5重量%含有し、(c)層を構成する混合組成物(C)は前記アイオノマー樹脂混合物を10重量%以下、好ましくは0.1〜5重量%含有する点に大きな特徴を有する。(a)層を構成するポリアミド(A)のアイオノマー樹脂混合物含有率が、0.5重量%未満であると、耐屈曲性の改良効果が少なく、0.3重量%未満であるとその効果が一層少なくなり耐屈曲性の目標値(後述の評価方法でピンホール数が15個/77inch<sup>2</sup>以下)を達成できなくなるからであり、他方アイオノマー樹脂混合物含有率が5重量%を越えると、耐屈曲性の改良効果が飽和に近づく傾向にあると共に、得られる積層フィルムがヘイジーとなって外観が損なわれる傾向にあり、10重量%を越えるとこの傾向が顕著に現れるからである。

【0026】また、(c)層を構成する混合組成物(C)のアイオノマー樹脂混合物含有率も、同様の理由から10重量%以下、好ましくは0.1〜5重量%の範囲とする。なお、(c)層を構成する混合組成物(C)として、積層フィルムを製造する際に発生した規格外フィルムや切断端材(耳トリム)をリサイクル使用するときには、(a)層もしくは(c)層中のアイオノマー樹脂混合物が自ずとリサイクルされるので、積極的にアイオノマー樹脂混合物を添加する必要がない場合もある。

【0027】所定量のアイオノマー樹脂混合物を含有するポリアミド(A)は、ポリアミド(A)とアイオノマー樹脂混合物とを所定の割合でドライブレンドしたものの、ドライブレンド物を押出機で熔融した後ペレット化したもののいずれであってもよい。また、所定量のアイオノマー樹脂混合物を含有する混合組成物(C)も、同様に調整することができる。

【0028】代表的な層構成としては、(a)/(c)、(b)/(c)、(a)/(b)/(c)、(b)/(a)/(c)、(b)/(c)/(a)、(c)/(a)/(c)、(b)/(c)/(a)/(b)、(b)/(c)/(a)/(c)/(b)、(b)/(a)/(c)/(a)/(b)、(c)/(b)/(a)/(b)/(c)等が挙げられるが、これら例示されたものに限定されるものではない。

【0029】本発明に係るポリアミド系積層二軸延伸フィルムは、従来公知の一般的な方法により製造することができる。まず、アイオノマー樹脂混合物を含有するポリアミド(A)、ポリアミド(B)、および所定量のアイオノマー樹脂混合物を含有する混合組成物(C)を原料として用いて、実質的に無定型で配向していない積層フィルム(以下「積層未延伸フィルム」という)を共押出法で製造するのがよい。

【0030】この積層未延伸フィルムの製造は、上記原料を2〜3台の押出機により熔融し、フラットダイ、または環状ダイから押出した後、急冷することによりフラット状、または環状の積層未延伸フィルムとする共押出

法を採用するのがよい。次に、上記の積層未延伸フィルムを、フィルムの流れ方向(縦方向)、およびこれと直角な方向(横方向)に各々2.5〜5倍の範囲で二軸延伸する。縦方向および横方向の二軸延伸方向の延伸倍率が、各々2.5倍より小さい時は、延伸の効果が少なく、フィルムの強度が劣り、また二軸延伸方向の延伸倍率が各々5倍より大きい時は、延伸時に積層フィルムが裂けたり破断したりしやすいので延伸倍率の上限は上記の範囲内とするのがよい。

10 【0031】二軸延伸の方法は、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸等、本発明の趣旨を越えない限り従来公知の延伸方法が採用できる。例えば、テンター式逐次二軸延伸方法の場合には、積層未延伸フィルムを50〜110℃の温度範囲に加熱し、ロール式縦延伸機によって縦方向に2.5〜5倍に延伸し、続いてテンター式横延伸機によって60〜120℃の温度範囲内で横方向に2.5〜5倍に延伸することにより製造することができる。また、テンター式同時二軸延伸やチューブラー式同時二軸延伸方法の場合には、例えば、60〜110℃の温度範囲において、縦横同時に各軸方向に2.5〜5倍に延伸することにより製造することができる。

20 【0032】上記方法により延伸された積層二軸延伸フィルムは、引き続き熱処理をする。熱処理をすることにより常温における寸法安定性を付与することができる。この場合の熱処理温度は、110℃を下限としてポリアミド(B)の融点より5℃低い温度を上限とする範囲を選択するのがよく、これにより常温寸法安定性のよい、任意の熱収縮率を持った延伸フィルムを得ることができる。

30 【0033】熱処理操作により、十分に熱固定された積層二軸延伸フィルムは、常法により冷却し巻きとる。本発明に係るポリアミド系積層二軸延伸フィルムは、上記方法によって製造することができるが、本発明の目的を考慮すると次のような物性、すなわち、温度25℃、相対湿度65%の条件下における酸素透過率が15cc/m<sup>2</sup>・24H・atm以下であり、温度23℃、相対湿度50%の条件下でのゲルボーフレックスステスターによる3000サイクル繰返し屈曲後のピンホール数が15個/77inch<sup>2</sup>以下で、かつヘイズが8%以下のレベルであると、酸素ガスバリア性、耐屈曲性、および透明性が優れている。

40 【0034】本発明に係るポリアミド系積層二軸延伸フィルムの全体の厚さは、10μm以上40μm以下が好ましい。全体の厚さが、10μm未満のものは、酸素ガスバリア性と耐屈曲性のバランスに乏しく、耐摩耗性も不十分となり包装用途として満足なフィルムは得られない。また、40μmを越えるものは、フィルムが硬くなり、更にシーラント層を張り合わせる場合には、フィルム全体が非常に厚くなり軟包装用途には適さなくなる。

また、本発明のポリアミド系積層二軸延伸フィルムは、シーラント層を張り合わせ袋状製品に加工できる。

#### 【0035】

【実施例】以下、本発明の内容および効果を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。なお、以下の例において、得られた積層フィルムの評価は次の方法によって行ったものである。また、アイオノマー樹脂成分を表1に、また積層フィルムの層構成および評価結果を表2に示した。

〈MFR〉ASTM D-1238により荷重2160g、測定温度190℃で測定した。

〈酸素透過率(cc/m<sup>2</sup>・24H・atm)〉モダンコントロール社製のOXY-TRAN100型酸素透過率測定装置を使用し、温度25℃、相対湿度65%の条件下で測定した。

〈耐屈曲性(ピンホール数/77inch<sup>2</sup>)〉8インチ×11インチの大きさに切断したフィルムを、温度23℃、相対湿度50%の条件下に、24時間以上放置してコンディショニングし、ゲルボーフレックステスター(理学工業社製、No. 901型(MIL-B-131Cの規格に準拠))を使用して、次のように屈曲テストを繰り返し、ピンホール数を計測した。

【0036】上記長方形テストフィルムを長さ8インチの円筒状にし、当該巻架した円筒状フィルムの一端を上記テスターの円盤状固定ヘッドの外周に、他端を上記テスター円盤状可動ヘッドの外周にそれぞれ固定し、上記可動ヘッドを上記固定ヘッドの方向に、平行に対向した両ヘッド(固定ヘッドと可動ヘッドとは7インチ隔てて対向している。)の軸に沿って3.5インチ接近させる間に440°回転させ、続いて回転させることなしに2.5インチ直進させ、その後、これらの動作を逆行行わせ、上記可動ヘッドを最初の位置に戻すまでの行程を1サイクルとする屈曲テストを、1分あたり40サイクルの速度で、連続して3000サイクル行った後に、テストしたフィルムの固定ヘッド、可動ヘッドの外周に固定した部分を除いた7インチ×11インチ内の部分に生じたピンホール数を、ピンホールテスター(サンコー電子研究所製、TRD型)により1KVの電圧を印加して、計測した。

〈ヘイズ〉フィルム片をヘイズメーター(日本電色工業社製、NDH-300A型)の試料台にとりつけ、全光線透過率(Tt%)と散乱光透過率(Td%)を測定し、散乱光透過率を全光線透過率で除した値(Td/Tt×100%)をフィルムのヘイズとした。

#### 【0037】実施例1

相対粘度が2.7のポリメタキシリレンアジパミド(三菱瓦斯化学(株)製、MX-ナイロン6007)(ポリアミド(A))と表1に示したアイオノマー樹脂1とを97:3の割合(重量)で混合した混合組成物、相対粘

度が3.7のポリε-カプロアミド(三菱化成(株)製、ノバミッド1022)(ポリアミド(B))、および別のフィルム製造テストから発生した耳トリム端材物(ポリアミド(A)とポリアミド(B)との割合(重量)が40:60、全体に占めるアイオノマー樹脂1の含有割合が1.2重量%であるもの)を、65mmφ押出機3台を使用して別々に溶解させ、共押出Tダイ内で積層させて3層構造の積層フィルムとして押出し、30℃のキャストロールに密着急冷し、外層が約54μmのポリアミド(B)、中間層が約36μmのポリアミド

(A)とアイオノマー樹脂1との混合組成物、そして内層が約45μmの耳トリム端材組成物の各々よりなる未延伸積層フィルムを得た。

【0038】得られた未延伸積層フィルムを60℃の条件下でロール式延伸機にて縦方向に3倍延伸し、ついでこの縦延伸フィルムの端部をテンタークリップで保持し、テンターオープン内で90℃の条件下で横方向に3倍に延伸した後、205℃で6秒間の熱処理を行った。熱処理を行った後のフィルムは、クリップの把持部に相当する両端部分はトリミングし、トリミング後の製品フィルム部分をロール状に巻き取り、外層が約6μm、中間層が約4μm、そして内層が約5μmである、(b)/(a)/(c)なる3層構成で、全体の厚さが約15μmの積層二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムについて、前記の方法によって酸素透過率を測定し、耐屈曲性およびヘイズを評価した。その結果を、フィルムの層構成等と共に、後述の表2に示した。

#### 【0039】実施例2~9、11、12

実施例1に記載の例において、アイオノマー樹脂の種類、アイオノマー樹脂の含有割合、層構成、各層の樹脂組成をそれぞれ後記の表2に記載したように代えたほかは、同例に記載したと同様の方法で積層二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムについて、同例に比べると同様、酸素透過率を測定し、耐屈曲性およびヘイズを評価した。その結果を、フィルムの層構成等と共に、後述の表2に示した。

#### 【0040】実施例10

実施例1に記載の例において、同例で用いたアイオノマー樹脂1を、アイオノマー樹脂3にエチレン-酢酸ビニル共重合体(三菱油化(株)、三菱ポリエチEVA25K)を20wt%加え、混合、押出ペレット化したアイオノマー樹脂9に代えたほかは、同例に記載したと同様の方法で積層二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムについて、同例に比べると同様、酸素透過率を測定し、耐屈曲性およびヘイズを評価した。その結果を、フィルムの層構成等と共に、後述の表2に示した。

#### 【0041】比較例1

実施例1に記載の例において、アイオノマー樹脂を使用しないほかは、同例に記載したと同様の方法で積層二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムについて、同例

におけると同様、酸素透過率を測定し、耐屈曲性およびヘイズを評価した。その結果を、フィルムの層構成等と共に、後述の表2に示した。

#### 【0042】比較例2～4

実施例1に記載の例において、アイオノマー樹脂の種類をそれぞれ表2に記載したように代えたほかは、同例に記載したと同様の方法で積層二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムについて、同例におけると同様、酸素透過率を測定し、耐屈曲性およびヘイズを評価した。そ\*

表1

	共重合体組成	アクリル酸/ メタクリル 酸含有率 (重量%)	中和 イオン 種	中和度 (%)	MFR (g/10分)	ポリオレフィン類	
						種 類	アイオノマー樹 脂中添加 量 (%)
アイオノマー 樹脂1	エチレン-メタク リル酸共重合体	8	Zn	5	5	—	0
アイオノマー 樹脂2	エチレン-アクリ ル酸共重合体	8	Zn	3	5	—	0
アイオノマー 樹脂3	エチレン-メタク リル酸共重合体	5	Zn	7	5	—	0
アイオノマー 樹脂4	エチレン-メタク リル酸共重合体	10	Zn	6	5	—	0
アイオノマー 樹脂5	エチレン-メタク リル酸共重合体	8	Zn	2	5	—	0
アイオノマー 樹脂6	エチレン-メタク リル酸共重合体	7	Zn	8	5	—	0
アイオノマー 樹脂7	エチレン-メタク リル酸共重合体	8	Na	5	5	—	0
アイオノマー 樹脂8	エチレン-メタク リル酸共重合体	8	Zn	5	10	—	0
アイオノマー 樹脂9	エチレン-メタク リル酸共重合体	5	Zn	7	5	EVA	20
アイオノマー 樹脂10	エチレン-メタク リル酸共重合体	20	Zn	7	5	—	0
アイオノマー 樹脂11	エチレン-メタク リル酸共重合体	4	Zn	18	5	—	0
アイオノマー 樹脂12	エチレン-メタク リル酸共重合体	7	Zn	5	20	—	0

【0045】

※ ※【表2】

\*の結果を、フィルムの層構成等と共に、後述の表2に示した。

#### 【0043】比較例5

市販の厚さ17 $\mu$ mの塩化ビニリデンコート二軸延伸ナイロンフィルム（三菱化成（株）製、サントニールSG）を用い、酸素透過率を測定し、耐屈曲性およびヘイズを評価した。その結果を、後述の表2に示した。

#### 【0044】

【表1】

13  
表2

14

項 目	層構成 厚さ構成 ( $\mu$ )	c層の 混合比	ポリマー樹脂 混合物 の種類	アイオノマー樹脂混合 物の含有割合 (wt%)		酸素透過率 cc/m <sup>2</sup> /day	耐屈曲性 ヒンゲル数	ヘイズ %
		A : B		a層	c層			
実施例1	b/a/c 6/4/5	40:60	1	3	1.2	8	8	3.8
実施例2	c/a/c 6/4/6	20:80	1	3	0.6	8	6	3.5
実施例3	b/a/c 6/4/5	40:60	2	3	1.2	8	7	4.1
実施例4	b/a/c 6/4/5	40:60	3	3	1.2	8	7	4.5
実施例5	b/a/c 6/4/5	40:60	4	3	1.2	8	12	3.5
実施例6	b/a/c 6/4/5	40:60	5	3	1.2	8	7	4.4
実施例7	b/a/c 6/4/5	40:60	6	3	1.2	8	13	3.3
実施例8	b/a/c 6/4/5	40:60	7	3	1.2	8	10	5.0
実施例9	b/a/c 6/4/5	40:60	8	3	1.2	8	12	4.6
実施例10	b/a/c 6/4/5	40:60	9	3	1.2	8	6	5.5
実施例11	b/c/a/c/b 3/3/4/3/3	40:60	1	3	1.2	8	8	3.7
実施例12	b/a/c 6/4/5	40:60	1	10	4	8	5	7.5
比較例1	b/a/c 6/4/5	40:60	—	—	—	8	25	2.8
比較例2	b/a/c 6/4/5	40:60	10	3	1.2	8	25	3.3
比較例3	b/a/c 6/4/5	40:60	11	3	1.2	8	20	2.9
比較例4	b/a/c 6/4/5	40:60	12	3	1.2	8	20	3.5
比較例5	K-ONY	—	—	—	—	11	20	2.9

【0046】表1および表2中において、各略号は以下の意味である。

MFR：メルトフローレート

EVA：エチレン酢酸ビニル共重合体

A：ポリアミド（A）

B：ポリアミド（B）

K-ONY：塩化ビニリデンコート二軸延伸ナイロンフィルム

表2より、本発明に係る積層二軸延伸フィルムは、酸素ガスバリア性、耐屈曲性、およびヘイズが目的とした数値範囲内であり（実施例1～実施例12参照）、特に、耐屈曲性が優れており、比較例のフィルムは、酸素ガスバリア性については目的とした数値内であるが、耐屈曲\*

\*性が目的とした数値範囲外であることが分かる（比較例1～比較例5参照）。

【0047】

【発明の効果】本発明は、次のように特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係るポリアミド系積層二軸延伸フィルムは、優れた酸素ガスバリア性、優れた耐屈曲性、透明性および強靱性等とを兼ね備え、また、酸素による内容物の変質を嫌う食品、医療品、および薬品等の包装用フィルムに好適である。

2. また、本発明に係るポリアミド系積層二軸延伸フィルムは、耳トリム材等のスクラップを効率的に回収利用でき、工業的に有効活用することができる。



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 L 9:00				

(72)発明者 桂 昌義  
茨城県牛久市東狹六町1000番地 三菱化成  
株式会社筑波工場内